

# PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM Internationales Büro INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6: (11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 99/47634 A1 C11D 17/00, 3/18 (43) Internationales 23. September 1999 (23.09.99) Veröffentlichungsdatum: PCT/EP99/01506 (81) Bestimmungsstaaten: CA, JP, US, europäisches Patent (AT, (21) Internationales Aktenzeichen: BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, 9. März 1999 (09.03.99) MC, NL, PT, SE). (22) Internationales Anmeldedatum: Veröffentlicht (30) Prioritätsdaten: Mit internationalem Recherchenbericht. 16. März 1998 (16.03.98) DE 198 11 387.0 Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist; Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): HENKEL KOMMANDITGESELLSCHAFT AUF AKTIEN [DE/DE]; Henkelstrasse 67, D-40589 Düsseldorf (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SOLDANSKI, Heinz-Dieter [DE/DE]; Neckarstrasse 64, D-45219 Essen (DE). NOGLICH, Jürgen [DE/DE]; Henri-Dunant-Strasse 7, D-40474 Düsseldorf (DE). DITZE, Alexander [DE/DE]; Tönisstrasse 15, D-40599 Düsseldorf (DE). BENOIT, Marc [FR/FR]; 1, place de la Brèche, F-78000 Versailles (FR).

(54) Title: LIQUID MULTIPHASE DETERGENTS -

(54) Bezeichnung: FLÜSSIGES MEHRPHASIGES REINIGUNGSMITTEL

#### (57) Abstract

The invention relates to liquid multiphase, essentially CFC-free detergents with at least two continuous phases. The detergents have at least one aqueous phase (I) and a non-aqueous liquid phase (II) which is immiscible with phase (I), and can be temporarily transformed into an emulsion by shaking. They also contain an anionic and/or non-ionic tenside and are suitable for use in a method for cleaning hard surfaces, especially glass. According to said method, the inventive detergent is shaken to produce the temporary emulsion and applied to the surface to be cleaned in quantities of 1.5 to 10 g per m2, preferably by spraying. The surface is then cleaned, optionally by wiping with a soft, absorbent object.

#### (57) Zusammenfassung

Flüssige mehrphasige im wesentlichen CFK-freie Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, die mindestens eine wäßrige Phase (I) sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase (II) aufweisen und sich durch Schütteln temporar in eine Emulsion überführen lassen, und die anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthalten, sind in einem Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas anwendbar, bei dem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m² auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

## LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

ı								
	AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
	AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakci
	AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
	AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
İ	AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
ı	BA	Bosnien-Herzegowina	GB	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
l	BB	Barbedos	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
ı	BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische	TM	Turkmenistan
ı	BF	Burkina Faso	GR	Griechenland		Republik Mazedonien	TR	Türkei
l	BG	Bulgarien	HU	Ungam	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
ı	BJ	Benin	18	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
l	BR	Brasilien	IŁ	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
١	BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von
1	CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		Amerika
l	CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
ı	CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
I	СН	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
I	CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
ı	CM	Kamerun		Korea	PL	Polen		
i	CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
١	CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Ruminien		
Ì	cz	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
1	DE	Deutschland	u	Liechtenstein	SD	Sudan		
	DK	Dānemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
	EB	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

#### "Flüssiges mehrphasiges Reinigungsmittel"

Die Erfindung betrifft mehrphasige flüssige im wesentlichen Chlorfluorkohlenstoff (CFK)-freie Reinigungsmittel, die sich durch Schütteln temporär emulgieren lassen und zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, einsetzbar sind, sowie ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen.

Bei den heute üblichen Reinigungsmitteln für harte Oberflächen handelt es sich in der Regel um wäßrige Zubereitungen in Form einer stabilen Lösung oder Dispersion, die als wesentliche Wirkstoffe oberflächenaktive Substanzen, organische Lösungsmittel sowie gegebenenfalls Komplexbildner für die Härtebestandteile des Wassers, Abrasivstoffe und reinigend wirkende Alkalien enthalten. Reinigungsmittel, die vor allem für die Reinigung von Glas- und Keramikoberflächen bestimmt sind, werden häufig als Lösungen der Wirkstoffe in einem Gemisch aus Wasser und mit Wasser mischbaren organischen Lösungsmitteln, in erster Linie niedere Alkohole und Glykolether, formuliert. Beispiele derartiger Mittel finden sich in der deutschen Offenlegungsschrift 22 20 540, den US-Patentschriften 3 839 234 und 3 882 038 sowie in den europäischen Patentanmeldungen 344 847 und 393 772.

Bei der Anwendung der Reinigungsmittel stellt sich neben der Forderung nach hoher Reinigungsleistung auch die Forderung nach möglichst einfacher und bequemer Anwendung der Mittel. Meist wird erwartet, daß die Mittel bereits bei einmaligem Auftrag ohne weitere Maßnahmen die gewünschte Wirkung liefern. Hier stellt sich vor allem bei Anwendung auf glatten Oberflächen, insbesondere solchen, die wie Glas oder Keramik spiegelnd reflektieren können, Schwierigkeiten dadurch ein, daß Mittel, die gut reinigen, meist

nicht streifenfrei auftrocknen, während solche Mittel, die im wesentlichen ohne sichtbare Rückstände auftrocknen, nur eine begrenzte Reinigungswirkung aufweisen. Um bei annehmbaren Rückstandsverhalten eine hinreichende Reinigungswirkung, insbesondere gegenüber fettigen Anschmutzungen zu erreichen, ist es notwendig, den Reinigungsmitteln neben organischen Lösungsmitteln auch größere Mengen an mehr oder weniger flüchtigen Alkalien zuzusetzen. Hier haben insbesondere Ammoniak und Alkanolamine Anwendung gefunden. Höhere Konzentrationen an Ammoniak bzw. Amin bewirken allerdings neben einer merklichen Geruchsbelästung eine entsprechende Erhöhung des pH-Wertes in der Reinigungsmittellösung mit der Folge, daß empfindlichere Oberflächen, wie beispielsweise Lackflächen, von diesen Reinigungsmitteln deutlich angegriffen werden. Es bestand daher nach wie vor Bedarf an Reinigungsmitteln, die bei hoher Reinigungsleistung die genannten Nachteile nicht aufweisen.

Die deutsche Offenlegungsschrift 39 10 170 beschreibt als Mundwasser dienende Zusammensetzungen zur Bakteriendesorption von festen Oberflächen und lebenden Geweben, die in Form einer 2-Phasen-Zubereitung vorliegen und beim Schütteln eine temporäre Öl-in-Wasser-Emulsion von begrenzter Lebensdauer bilden, wobei die wäßrige Phase etwa 50 bis 97 Gew.-% und die mit Wasser nicht mischbare Ölphase etwa 3 bis 50 Gew.-% umfaßt. Erfindungswesentlich ist ein Gehalt von etwa 0,003 bis 2 Gew.-% eines amphiphilen kationischen Mittels, beispielsweise eines kationischen Tensids, in einer Menge, die die Bildung der Öl-in-Wasser-Emulsion ermöglicht, wobei diese Emulsion etwa 10 Sekunden bis 30 Minuten nach ihrer Bildung zusammenbricht und sich auftrennt. Anionische Tenside beeinträchtigen die antibakterielle Wirkung. Andere Tenside sind nicht erwähnt.

Die europäische Patentanmeldung 0 195 336 beschreibt in zwei Ausführungsformen (1) und (2) durch Schütteln emulgierbare Pflegemittel für empfindliche Oberflächen, insbesondere (1) Kunststoffoberflächen oder (2) Compact-Disc-Platten, die neben einer wäßrigen Phase noch eine organische Phase enthalten, die aus dem CFK 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan besteht. Weiter sind die Mittel frei von Wachs und enthalten in der wäßrigen Phase (1) mindestens ein Tensid sowie ein wasserlösliches flüssiges Silikonöl (2) das Triethanolamin-Salz bzw. eines Alkylschwefelsäurehalbesters. Über die Stabilität der Schütteln generierbaren Emulsion wird keine Aussage gemacht. Zur Gewährleistung der Emulgierbarkeit liegt der Tensidgehalt üblicherweise bei 1 bis 10 Gew.-%, insbesondere 2 bis 8 Gew.-%, bei Bedarf jedoch auch über 10 Gew.-%, wobei Aniontenside, insbesondere solche mit einer Sulfat- oder Sulfonatgruppe, bevorzugt sind. Aufgrund ihrer umweltschädlichen Eigenschaften, insbesondere im Zusammenhang mit dem Ozon-Loch, sollte jedoch der Einsatz von CFK reduziert oder besser noch vermieden werden.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es also, leistungsstarke, lagerstabile und leicht handhabbare im wesentlichen CFK-freie Mittel für die Reinigung harter Oberflächen bereitzustellen, die getrennte Phasen zeigen, sich zur Anwendung emulgieren lassen, während der Anwendung homogen bleiben und anschließend erneut getrennte Phasen ausbilden.

Gegenstand der Erfindung ist in einer ersten Ausführungsform ein flüssiges mehrphasiges im wesentlichen CFK-freies Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, und das anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthält.

Im einfachsten Fall besteht ein erfindungsgemäßes Mittel aus einer kontinuierliche wäßrigen Phase, die aus der gesamten Phase I

besteht, und einer kontinuierlichen nicht wäßrigen flüssigen Phase, die aus der gesamten Phase II besteht. Eine oder mehrere kontinuierliche Phasen eines erfindungsgemäßen Mittels können jedoch auch Teile einer anderen Phase in emulgierter Form enthalten, so daß in einem solchen Mittel beispielsweise Phase I zu einem Teil als kontinuierliche Phase I vorliegt, die die kontinuierliche wäßrige Phase des Mittels darstellt, und zu einem anderen Teil als diskontinuierliche Phase I in der kontinuierlichen nicht wäßrigen Phase II emulgiert ist. Für Phase II und weitere kontinuierliche Phasen gilt analoges.

Nicht mischbare, nicht wäßrige Phase bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung nicht auf Wasser als Lösungsmittel basierende Phase, wobei in der nicht wäßrigen Phase II geringe Mengen, bezogen auf Phase II, an Wasser von bis zu 10 Gew.-%, üblicherweise nicht mehr als 5 Gew.-%, durchaus gelöst enthalten sein können. Weiter ist unter im wesentlichen CFK-frei in diesem Zusammenhang zu verstehen, daß die nicht wäßrige flüssige Phase II nicht auf CFK basiert. Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemäßen Mittel jedoch aufgrund der negativen Umwelteinflüsse dieser Verbindungen überhaupt keine CFK, wobei geringe Mengen, bezogen auf das gesamte Mittel, von bis zu etwa 5 Gew.-% noch tolerierbar sind.

Gegenstand der Erfindung ist weiterhin ein Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein erfindungsgemäßes Reinigungsmittel durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m² auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

Neben ihrer hohen Reinigungsleistung zeichnen sich die erfindungsgemäßen Mittel durch eine hohe Lagerstabilität aus. So sind die einzelnen Phasen im Mittel über lange Zeit stabil, ohne daß sich beispielsweise Ablagerungen bildeten, und die Überführung in eine temporäre Emulsion bleibt auch nach häufigem Schütteln re-

versibel. Zudem läßt die physikalische Form der erfindungsgemäßen Mittel das Problem der Stabilisierung eines als Emulsion formulierten Mittels per se außen vor. Die Trennung von Inhaltsstoffen in separate Phasen kann zusätzlich die chemische Stabilität des Mittels fördern. Weiter weisen die erfindungsgemäßen Mittel ein ausgezeichnetes Rückstandsverhalten auf. Schmierige Rückstände werden weitgehend vermieden, so daß der Glanz der Oberflächen erhalten bleibt, ohne daß ein Nachspülen notwendig wäre.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung sind die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, vorzugsweise 0,1 bis 35 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergens. Dabei ist dann die kontinuierliche Phase I bzw. II um den Volumenteil verringert, der als Dispergens in der jeweils anderen Phase verteilt ist. Besonders bevorzugt sind hierbei Mittel, in denen Phase I in Mengen von 0,1 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.

In einer weiterhin bevorzugten Ausführungsform der Erfindung liegt neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vor, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.

Die erfindungsgemäßen Mittel enthalten vorzugsweise 5 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 95 bis 5 Vol.-% Phase II.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Mittel 35 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 65 Vol.-%

Phase II, insbesondere 55 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 45 Vol.-% Phase II, äußerst bevorzugt 70 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 30 Vol.-% Phase II. Weiterhin stellt die kontinuierliche Phase I vorzugsweise die untere Phase und die kontinuierliche Phase II die obere Phase dar.

In einer ebenfalls bevorzugten Ausführungsform basiert die nicht wassermischbare Phase II auf aliphatischen Benzinkohlenwasserstoffen und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen. Die Benzinkohlenwasserstoffen weisen vorzugsweise einen Siedepunktbereich von 130 bis 260 °C, insbesondere von 140 bis 220 °C, besonders bevorzugt von 150 bis 200 °C, auf. Geeignete Terpen-Kohlenwasserstoffe sind beispielsweise Citrusöle wie das aus den Schalen von Orangen gewonnene Orangenöl, die darin enthaltenen Orangenterpene, insbesondere Limonen, oder Pine Oil, das aus Wurzeln und Stubben extrahierte Kiefernöl. Phase II kann auch ausschließlich aus ali-Benzinkohlenwasserstoffen und/oder Kohlenwasserstoffen bestehen. Hierbei enthält Phase II Benzinkohlenwasserstoffe vorzugsweise in Mengen von mindestens 60 Gew.-%, besonders bevorzugt 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, äußerst bevorzugt 99 bis 99,99 Gew.-%.

Als oberflächenaktive Substanzen eignen sich für die erfindungsgemäßen Mittel Tenside, insbesondere aus den Klassen der anionischen und nichtionischen Tenside. Vorzugsweise enthalten die Mittel anionische und nichtionische Tenside, wobei die anionischen Tenside insbesondere in Phase I enthalten sind. Die Menge an anionischem Tensid liegt, bezogen auf die Phase I, üblicherweise nicht über 10 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,01 und 5 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,5 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,1 und 0,3 Gew.-%. Sofern die Mittel nichtionische Tenside enthalten, liegt deren Konzentration vorzugsweise in Phase I, bezogen auf Phase I, üblicherweise nicht über 3 Gew.-%, vorzugsweise zwischen 0,001 und 0,1 Gew.-%, und in Phase II, bezogen auf Phase II, üblicherweise nicht über 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen

0,001 und 0,5 Gew.-% sowie insbesondere zwischen 0,001 und 0,2 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,005 und 0,1 Gew.-%, äußerst bevorzugt zwischen 0,01 und 0,05 Gew.-%.

Als anionische Tenside eignen sich vorzugsweise  $C_8-C_{18}-A$  Alkylbenzolsulfonate, insbesondere mit etwa 12 C-Atomen im Alkylteil,  $C_8-C_{20}-A$  kansulfonate,  $C_8-C_{18}-M$  onoalkylsulfate,  $C_8-C_{18}-A$  kylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten (EO) im Etherteil sowie Sulfobernsteinsäureester mit 8 bis 18 C-Atomen in den Alkoholresten.

Die anionischen Tenside werden vorzugsweise als Natriumsalze eingesetzt, können aber auch als andere Alkali- oder Erdalkalimetallsalze, beispielsweise Magnesiumsalze, sowie in Form von Ammonium- oder Aminsalzen enthalten sein.

Beispiele derartiger Tenside sind Natriumkokosalkylsulfat, Natrium-sec.-Alkansulfonat mit ca. 15 C-Atomen sowie Natriumdioctylsulfosuccinat. Als besonders geeignet haben sich Fettalkylsulfate mit 12 bis 14 C-Atomen wie auch Natriumlaurylethersulfat mit 2 EO erwiesen.

Als nichtionische Tenside sind vor allem C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Alkoholpolyglykolether, d.h. ethoxylierte Alkohole mit 8 bis 18 C-Atomen im Alkylteil und 2 bis 15 Ethylenoxideinheiten (EO), C<sub>8</sub>-C<sub>18</sub>-Carbonsäurepolyglykolester mit 2 bis 15 EO, ethoxylierte Fettsäureamide mit 12 bis 18 C-Atomen im Fettsäureteil und 2 bis 8 EO, langkettige Aminoxide mit 14 bis 20 C-Atomen und langkettige Alkylpolyglycoside mit 8 bis 14 C-Atomen im Alkylteil und 1 bis 3 Glycosideinheiten zu erwähnen. Beispiele derartiger Tenside sind Oleyl-Cetyl-Alkohol mit 5 EO, Nonylphenol mit 10 EO, Laurinsäurediethanolamid, Kokosalkyldimethylaminoxid und Kokosalkylpolyglucosid mit im Mittel 1,4 Glucoseeinheiten.

Bevorzugt werden als nichtionische Tenside in der wäßrigen Phase neben den Additionsprodukten aus Ethylenoxid und Fettalkoholen

mit insbesondere 4 bis 8 Ethylenoxideinheiten die Alkylpolyglycoside, und von diesen wiederum die Vertreter mit 8 bis 10 C-Atomen im Alkylteil und bis zu 2 Glucoseeinheiten. In der nichtwäßrigen Phase II werden als nichtionische Tenside Fetts alkoholpolyglykolether mit insbesondere 2 bis 8 EO, beispielsweise Oleyl-Cetyl-Alkohol+5-EO-ether, und/oder Fettsäurepolyglykolester (FSE) mit insbesondere 2 bis 10 EO, beispielsweise Talgfettsäure+6-EO-ester, besonders bevorzugt. Weiter ist bei den Niotensiden, insbesondere den Alkoholpolyglykolethern und Carbonsäurepolyglykolestern, für Phase II der Ethoxylierungsgrad auf die C-Kettenlänge in der Art abgestimmt, daß kürzere C-Ketten mit niedrigeren Ethoxylierungsgraden bzw. längere C-Ketten mit höheren Ethoxylierungsgraden kombiniert werden.

- Besonders bevorzugt sind Mittel, welche anionisches und nichtionisches Tensid enthalten. Dabei sind insbesondere Kombinationen
  aus Aniontensid in Phase I und nichtionischem Tensid in Phase II
  vorteilhaft, beispielsweise Kombinationen von Fettalkylsulfaten
  und/
- oder Fettalkoholpolyglykolethersulfaten in Phase I mit Fettalkoholpolyglykolethern und/oder FSE in Phase II.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel wasserlösliche organische Lösungsmittel in Form niederer Alkohole und/oder Etheralkohole, vorzugsweise aber Gemische aus Alkoholen und Etheralkoholen enthalten. Die Menge an organischem Lösungsmittel beträgt vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die wäßrige Phase I.

- Als Alkohole werden insbesondere Ethanol, Isopropanol und n-Propanol eingesetzt. Als Etheralkohole kommen hinreichend wasserlösliche Verbindungen mit bis zu 10 C-Atomen im Molekül in Betracht. Beispiele derartiger Etheralkohole sind Ethylenglykolmonobutylether, Propylenglykolmonobutylether, Diethylengly-
- kolmonobutylether, Propylenglykolmonotertiärbutylether und Propylenglykolmonoethylether, von denen wiederum Ethylenglykolmonobu-

tylether und Propylenglykolmonobutylether bevorzugt werden. Werden Alkohol und Etheralkohol nebeneinander eingesetzt, so liegt das Gewichtsverhältnis beider vorzugsweise zwischen 1:2 und 4:1. Besonders wird im Rahmen der Erfindung Ethanol bevorzugt.

Die Mittel sind durch vorzugsweise bis zu dreimaliges, insbesondere bis zu zweimaliges, besonders bevorzugt einmaliges, Schütteln in die erfindungsgemäß temporäre Emulsion überführbar, wobei die durch Schütteln generierte temporäre Emulsion über einen zur bequemen Anwendung des Mittels ausreichenden Zeitraum von etwa 0,5 bis 10 min, bevorzugt 1 bis 5 min, insbesondere 1,5 bis 3 min beständig ist, d.h. einerseits nicht unmittelbar nach dem Ende des Schüttelns wieder zusammenbricht und andererseits nicht längerfristig bestehen bleibt. Hierbei ist unter beständig zu verstehen, daß nach der jeweiligen Zeit noch mindestens 90 Vol.-% des Mittels als die durch Schütteln generierte temporäre Emulsion vorliegen. Neben der Auswahl und Dosierung der Basis- und Wirkkomponenten besteht ein Regulativ zur Einstellung letzterer Eigenschaften der erfindungsgemäßen Mittel in der Steuerung der Viskosität der einzelnen Phasen.

Die wäßrige Phase I weist vorzugsweise eine Viskosität nach Brookfield (Modell DV-II+, Spindel 31, Drehfrequenz 20 min<sup>-1</sup>, 20 °C) von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, auf. Zu diesem Zweck kann das Mittel bzw. die enthaltenen Phasen Viskositätsregulatoren enthalten. Die Menge an Viskositätsregulator in Phase I, bezogen auf Phase I, beträgt üblicherweise bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%. Geeignete Viskositätsregulatoren sind unter anderem synthetische Polymere wie die Homo- und/oder Copolymere der Acrylsäure bzw. ihrer Derivate, beispielsweise die unter dem Handelsnamen Carbopol® erhältlichen Produkte der Firma Goodrich, insbesondere das vernetzte Acrylsäurecopolymer Carbopol-ETD-2623®. In der internationalen Anmeldung WO 97/38076 ist eine Reihe weiterer von der Acrylsäure abgeleiteter Polymere auf-

geführt, die ebenfalls geeignete Viskositätsregulatoren darstellen.

Weiterhin können die erfindungsgemäßen Mittel in Phase I flüchtiges Alkali enthalten. Als solches werden Ammoniak und/oder Alkanolamine, die bis zu 9 C-Atome im Molekül enthalten können, verwendet. Als Alkanolamine werden die Ethanolamine bevorzugt und von diesen wiederum das Monoethanolamin. Der Gehalt an Ammoniak und/oder Alkanolamin beträgt, bezogen auf Phase I, vorzugsweise 0,01 bis 3 Gew.-%, insbesondere 0,02 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,05 bis 0,5 Gew.-%.

Neben dem flüchtigen Alkali können die erfindungsgemäßen Mittel in Phase I zusätzlich Carbonsäure enthalten, wobei das Äquivalentverhältnis von Amin und/oder Ammoniak zu Carbonsäure vorzugsweise zwischen 1: 0,9 und 1: 0,1 liegt. Geeignet sind Carbonsäuren mit bis zu 6 C-Atomen, wobei es sich um Mono-, Di- oder Polycarbonsäuren handeln kann. Je nach Äquivalentgewicht von Amin und Carbonsäure liegt der Gehalt an Carbonsäure, bezogen auf Phase I, vorzugweise zwischen 0,01 und 2,7 Gew.-%, insbesondere zwischen 0,01 und 0,9 Gew.-%. Beispiele geeigneter Carbonsäuren sind Essigsäure, Glykolsäure, Milchsäure, Zitronensäure, Bernsteinsäure und Adipinsäure, von denen vorzugsweise Essigsäure, Zitronensäure und Milchsäure verwendet werden. Besonders bevorzugt wird Essigsäure eingesetzt.

Neben den genannten Komponenten können die erfindungsgemäßen Mittel weitere Hilfs- und Zusatzstoffe enthalten, wie sie in derartigen Mitteln üblich sind. Dazu zählen insbesondere Farbstoffe, Parfümöle, pH-Regulatoren (z.B. Citronensäure, Alkanolamine oder NaOH), Konservierungsmittel, Komplexbildner für Erdalkaliionen, Enzyme, Bleichsysteme und Antistatikstoffe. Die Menge an derartigen Zusätzen liegt üblicherweise nicht über 2 Gew.-% im Reinigungsmittel. Die Untergrenze des Einsatzes hängt von der Art des Zusatzstoffes ab und kann beispielsweise bei Farbstoffen bis zu

0,001 Gew.-% und darunter betragen. Vorzugsweise liegt die Menge an Hilfsstoffen zwischen 0,01 und 1 Gew.-%.

Der pH-Wert der wäßrigen Phase I kann dabei über einen weiten Bereich variiert werden, bevorzugt ist jedoch ein Bereich von 2,5 bis 12, vorzugsweise 5 bis 10,5, insbesondere 7 bis 10.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten die erfindungsgemäßen Mittel

- 70 bis 95 Vol.-% wäßriger Phase I, enthaltend
  - 0,01 bis 10 Gew.-% anionisches Tensid,
  - 0 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid,
  - 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliches organisches Lösungsmittel,
  - 0 bis 0,5 Gew.-% Viskositätsregulator,
- 5 0 bis 3 Gew.-% flüchtiges Alkali,
  - 0 bis 0,2 Gew.-% Parfüm und
  - ad 100 Gew.-% Wasser, und
  - 5 bis 30 Vol.-% nichtwäßriger Phase II, enthaltend
  - 0 bis 99,999 Gew.-% aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffe,
- 0 bis 99,999 Gew.-% Terpen-Kohlenwasserstoffe,
  - 0,001 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und
  - 0 bis 1 Gew.-% Parfüm,

wobei die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Phase bezogen sind, die Summe der Benzin- und Terpen-Kohlenwasserstoffe Phase II ad

25 100 Gew.-% komplettiert und die Phasen zusätzlich geringe Mengen an Farbstoff enthalten können.

Die Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel geschieht in der Weise, daß man das durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführte Mittel in Mengen von beispielsweise etwa 1,5 bis 10 g pro m², vorzugsweise 3 bis 7 g pro m², auf die zu reinigende Fläche aufträgt und unmittelbar im Anschluß daran diese Flächen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand wischt und sie dadurch reinigt. Der Auftrag der Mittel geschieht vorzugsweise mit Hilfe geeigneter Sprühgeräte, um eine möglichst gleichmäßige Verteilung zu erreichen. Zum Wischen eignen sich in erster Linie Schwämme

oder Tücher, die bei Behandlung größerer Flächen von Zeit zu Zeit mit Wasser ausgespült werden können.

Die erfindungsgemäßen Mittel werden durch getrenntes Aufmischen der einzelnen Phasen unmittelbar aus ihren jeweiligen Rohstoffen, anschließendes Zusammenführen und Durchmischen der Phasen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion hergestellt. Sie lassen sich ebenfalls durch Aufmischen unmittelbar aus ihren Rohstoffen, anschließendes Durchmischen und abschließendes Stehen des Mittels zur Auftrennung der temporären Emulsion herstellen. Insofern eine Komponente in einer anderen als der Phase, der die jeweilige Komponente zugeschrieben bzw. mit der sie in das Mittel eingebracht wurde, nicht völlig unlöslich ist, kann auch diese andere Phase im Rahmen der Einstellung von Löslichkeitsgleichgewichten durch Diffusion entsprechende Anteile der betreffenden Komponente enthalten.

#### Beispiele

Die folgenden Rezepturen wurden wie oben beschrieben zu den erfindungsgemäßen Mitteln E1 bis E5 verarbeitet. Die in Klammern angegebenen Inhaltsstoffe sind beispielhaft für die jeweilige Substanzklasse, können aber durch andere in der Anmeldung aufgezählte Substanzen ersetzt werden. Die Rahmenrezeptur stellt einen bevorzugten Bereich der Erfindung dar.

Als Komponenten wurden eingesetzt in

#### Phase I

- a) anionische Tenside ([1] Natrium- $C_{12-14}$ -Fettalkylsulfat, [2] Natrium- $C_{12-14}$ -Fettalkyl-2E0-sulfat),
- b) nichtionische Tenside,
- c) wasserlösliche Lösungsmittel (Ethanol),
- d) Emulgator (Carbopol 2643)
- e) Alkali (wäßrige Ammoniaklösung, 25 Gew.-%ig)
- f) Parfüm und
- g) Wasser, und in

#### Phase II

- h) aliphatische Benzinkohlenwasserstoffe(Benzin-KW mit Siedepunktsbereich von 162-192 °C),
- i) Terpen-Kohlenwasserstoffe (Orangenterpene),
- j) nichtionische Tenside
  - ([3] Talgfettsäure+6EO, [4] Oleylcetylalkohol+5EO (mit ca.
  - 30 Gew.-%  $C_{16}$  und ca. 70 Gew.-%  $C_{18}$ -Anteilen)) und
- k) Parfüm

sowie geringe Mengen an Farbstoff in Phase I und/oder Phase II. Die Versuchsrezepturen enthielten in Phase II weder Parfüm noch Farbstoff.

Die Zusammensetzung der Rahmenrezeptur R und der erfindungsgemäßen Rezepturen E1 bis E5 (Anteile der Phasen I und II in Vol.-%, Mengen der Komponenten a) bis i) in Gew.-%) sowie der pH-Wert und die wie beschrieben bestimmte Viskosität der wässrigen Phase I der Mittel E1 bis E5 sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1

	R	E1	E2	E3	E4	E5
I	70-95	85	85	85	75	85
a)	0,01-10	0,2[1]	0,2[1]	0,18[2]	0,2[1]	0,15[1]
b)	0-3	_	-	0,02	-	-
c)	0-10	5	7	5	5	3
d)	0-0,5	-	-	-	-	0,08
e)	0-3	<del>-</del> .	-	-	_	0,3
f)	0-0,2	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
g)	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100	ad 100
II	5-30	15	15	15	25	15
h)	0-99,999	99,98	69,98	99,97	99,97	99,98
i)	0-99,999	-	30	-	_	-
j)	0,001-5	0,02[3]	0,02[3]	0,03 <sup>[4]</sup>	0,03[4]	0,02[3]
k)	0-1	-	-	-	-	-
,PH	_	8,4	8,4	8,4	8,4	8,2
Viskosität	-	3	3	3	3	28
[mPa·s]						

Die erfindungsgemäßen Rezepturen wiesen eine klare untere Phase I und eine obere Phase II auf, die durch eine geringe Menge emulgierter Phase I leicht milchig trüb war.

#### Prüfung der Reinigungswirkung

Zur Prüfung der Reinigungswirkung unter extremen Bedingungen wurde folgende Methode eingesetzt:

An weißen PVC-Platten (40 mm × 554 mm), die mit einer Testanschmutzung versehen waren, wurde nach standardisierter Behandlung
im Gardener-Prüfgerät die Lichtremission vermessen. Der Testschmutz setzte sich aus

<sup>7</sup> Gew.-% feinteiligem Ruß,

<sup>57</sup> Gew.-% Myritol® (Fettsäuretriglycerid) und

#### 36 Gew.-% Testbenzin

zusammen und war in Mengen von 0,3 g pro Platte gleichmäßig aufgetragen worden. Nach 1 bis 1,5 Stunden Trockenzeit wurden die Platten, die zu mehreren gleichzeitig angeschmutzt worden waren, für den Test eingesetzt. Der Reinigungsvorgang bestand in 20 maschinell geführten streichenden Wischbewegungen mit einem Polyesterschwamm unter standardisierter Belastung (800 g), wobei 6 g Reinigungsmittel angewandt wurden. Nach Abspülen unter fließendem Wasser wurde die Lichtremission im Vergleich zur unbehandelten Platte vermessen. Die Ergebnisse dieser Versuche in Tabelle 2 als relative Reinigungsleistung in % gegenüber einem als 100 % gesetztem im marktführenden einphasigen Standard-Glasreiniger angegeben.

Tabelle 2

	E1	E2	Е3	E4	E5
Reinigungsleistung [%]	122	118	112	120	114

Aus den Ergebnissen wird deutlich, daß erfindungsgemäße Mittel eine im Vergleich zu konventionellen einphasigen Mitteln mindestens gleichwertige Reinigungsleistung zeigen oder diese wie im Falle der erfindungsgemäßen Beispiele in ihrer Reinigungsleistung sogar noch übertreffen.

#### Patentansprüche

1. Flüssiges mehrphasiges im wesentlichen CFK-freies Reinigungsmittel mit wenigstens zwei kontinuierlichen Phasen, das mindestens eine wäßrige Phase I sowie eine mit dieser wäßrigen Phase nicht mischbare, nicht wäßrige flüssige Phase II aufweist und sich durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführen läßt, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches und/oder nichtionisches Tensid enthält.

- Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die kontinuierlichen Phasen I und II durch eine scharfe Grenzfläche gegeneinander abgegrenzt sind.
  - 3. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, daß eine oder beide der kontinuierlichen Phasen I und II Teile, bevorzugt 0,1 bis 35 Vol.-%, insbesondere 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der jeweiligen kontinuierlichen Phase, der jeweils anderen Phase als Dispergens enthalten.

- 4. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß Phase I in Mengen von 0,1 bis 35 Vol.-%, bevorzugt 0,2 bis 20 Vol.-%, bezogen auf das Volumen der Phase II, in Phase II emulgiert ist.
- 5. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß neben den kontinuierlichen Phasen I und II ein Teil der beiden Phasen als Emulsion einer der beiden Phasen in der anderen Phase vorliegt, wobei diese Emulsion durch zwei scharfe Grenzflächen, eine obere und eine untere, gegenüber den nicht an der Emulsion beteiligten Teilen der Phasen I und II abgegrenzt ist.
  - 6. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß es 35 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 65 Vol.-%

Phase II, insbesondere 55 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 45 Vol.-% Phase II, äußerst bevorzugt 70 bis 95 Vol.-% Phase I sowie 5 bis 30 Vol.-% Phase II.

7. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß es eine auf aliphatischen Benzinkohlenwasserstoffen, bevorzugt mit einem Siedebereich von 130 bis 260 °C, und/oder Terpen-Kohlenwasserstoffen, vorzugsweise Orangenöl und/oder Pine Oil, basierende oder daraus bestehende Phase II enthält.

8. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase II aliphatische Benzinkohlenwasserstoffen mit einem Siedebereich von 140 bis 220 °C, bevorzugt von 150 bis 200 °C, in Mengen, bezogen auf Phase II, von 60 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 90 bis 100 Gew.-%, insbesondere 95 bis 100 Gew.-%, äußerst bevorzugt 99 bis 99,99 Gew.-%, ent-

15

25

30

hält.

- 9. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches Tensid aus der Gruppe  $C_8-C_{18}-Alkyl-$ benzolsulfonate,  $C_8-C_{20}-Alkansulfonate$ ,  $C_8-C_{18}-Monoalkylsulfate$ ,  $C_8-C_{18}-Alkylpolyglykolethersulfate mit 2 bis 6 Ethylenoxideinheiten sowie <math>C_8-C_{18}-Alkylalkohol-Sulfobernsteinsäureester und deren Mischungen enthält.$ 
  - 10. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß es nichtionisches Tensid aus der Gruppe der Ethoxylate längerkettiger Alkohole, der Alkylpolyglycoside und deren Mischungen in Phase I und/oder II enthält.
  - 11. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß es anionisches und nichtionisches Tensid enthält.
- 12. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I anionisches, insbesondere  $C_{12-14}$ Fettalkoholsulfate und/oder  $C_{12-14}$ -Fettalkoholpolyglykolether-

sulfate mit vorzugsweise 2 Ethylenoxideinheiten (EO), und in Phase II nichtionisches Tensid, insbesondere  $C_{16-18}$ -Fettalkoholpolyglykolether mit bevorzugt 2 bis 8 EO und/oder  $C_{14-18}$ -Fettsäurepolyglykolester mit vorzugsweise 2 bis 10 EO, enthält.

13. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß es wasserlösliche organische Lösungsmittel aus der Gruppe der niederen Alkohole mit 2 oder 3 C-Atomen, der Glykolether Ethylenglykolmonobutylether oder Propylenglykolmonobutylether und deren Mischungen enthält.

- 14. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I, bezogen auf Phase I, 0,1 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, Lösungsmittel enthält.
- 15. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I Viskositätsregulator, insbesondere Homo- und/oder Copolymer der Acrylsäure bzw. deren Salze, in Mengen, bezogen auf Phase I, von bis zu 0,5 Gew.-%, vorzugsweise 0,001 bis 0,3 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,2 Gew.-%, äußerst bevorzugt 0,05 bis 0,15 Gew.-%, enthält.
- 16. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß eine Phase I mit einer Viskosität von 0,1 bis 200 mPa·s, insbesondere 0,5 bis 100 mPa·s, äußerst bevorzugt 1 bis 60 mPa·s, enthält.
  - 17. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 16, dadurch gekennzeichnet, daß es in Phase I flüchtiges Alkali, insbesondere Ammoniak und/oder Alkanolamin mit bis zu 9 C-Atomen beträgt, in Mengen, bezogen auf Phase I, von 0,01 bis 3 Gew.-%, bevorzugt 0,02 bis 1 Gew.-%, insbesondere 0,05 bis 0,5 Gew.-%, enthält.
- 18. Mittel nach einem der Ansprüche 1 bis 17, dadurch gekennzeichnet, daß es

70 bis 95 Vol.-% wäßriger Phase I, enthaltend

- 0,01 bis 10 Gew.-% anionisches Tensid,
- 0 bis 3 Gew.-% nichtionisches Tensid,
- 0 bis 10 Gew.-% wasserlösliches organisches Lösungsmit-
- tel,
  - 0 bis 0,5 Gew.-% Viskositätsregulator,
  - 0 bis 3 Gew.-% flüchtiges Alkali,
  - 0 bis 0,2 Gew.-% Parfüm und
  - ad 100 Gew.-% Wasser, und
- 5 bis 30 Vol.-% nichtwäßriger Phase II, enthaltend
  - 0 bis 99,999 Gew.-% aliphatische Benzin-Kohlenwasserstoffe,
  - 0 bis 99,999 Gew.-% Terpen-Kohlenwasserstoffe,
  - 0,001 bis 5 Gew.-% nichtionisches Tensid und
  - 0 bis 1 Gew.-% Parfüm,
- enthält, wobei die Angaben in Gew.-% auf die jeweilige Phase bezogen sind, die Summe der Komponenten h und i Phase II ad 100 Gew.-% komplettiert und die Phasen zusätzlich geringe Mengen an Farbstoff enthalten können.
- 19. Mittel nach Anspruch 18, dadurch gekennzeichnet, daß es die anionischen Tenside a) in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,01 bis 0,5 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 0,3 Gew.-%, und die nichtionischen Tenside j) in Mengen von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, bevorzugt 0,005 bis 0,1 Gew.-%, insbesondere 0,01 bis 0,05 Gew.-%, enthält.
  - 20. Verfahren zur Reinigung harter Oberflächen, insbesondere Glas, bei dem ein Reinigungsmittel gemäß einem der vorstehenden Ansprüche durch Schütteln temporär in eine Emulsion überführt, in Mengen von 1,5 bis 10 g pro m² auf die zu reinigende Fläche, vorzugsweise durch Besprühen, aufgetragen und diese Fläche im Anschluß daran gegebenenfalls durch Wischen mit einem saugfähigen weichen Gegenstand gereinigt wird.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

ernational Application No.

			PCT/EP 99/01506
a. classif IPC 6	C11D17/00 C11D3/18		
According to	International Patent Classification (IPC) or to both national classification	fication and IPC	
B. FIELDS	SEARCHED		
Minimum do IPC 6	cumentation searched (classification system followed by classific $C11D$	ation symbols)	
Documentat	ion searched other than minimum documentation to the extent tha	at such documents are inclu	ded in the fields searched
		•	
Electronic da	ata base consulted during the international search (name of data	base and, where practical,	search terms used)
C DOCUM	ENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the	relevant passages	Relevant to claim No.
Calegory	outlier of document, the baseline, the company of the		
χ	FR 2 101 710 A (COLGATE PALMOLI 31 March 1972 (1972-03-31)		1,2,9, 12,13
A	page 2, line 9 - line 36; clai examples	ms 1,11;	20
X	GB 1 133 870 A (UNILEVER) 20 November 1968 (1968-11-20) claims; examples		1,2,7,9, 11-13,17
X	US 3 718 609 A (WEIMER D) 27 February 1973 (1973-02-27) column 3, line 13 - line 32; c	:laims	1,2,7
A	GB 2 173 508 A (BRISTOL MYERS C 15 October 1986 (1986-10-15) page 1, line 55 - page 2, line		1,9-14, 20
		-/	
,			
X Fur	ther documents are fisted in the continuation of box C.	X Patent family	members are listed in annex.
* Special c	ategories of cited documents:		olished after the international filing date
consi	ent defining the general state of the art which is not dered to be of particular relevance document but published on or after the international	cited to understar invention	d not in conflict with the application but not the principle or theory underlying the ular relevance; the claimed invention
filing "L" docum which	date ent which may throw doubts on priority claim(s) or i is cited to establish the publication date of another	cannot be considered involve an invention of particular contracts.  "Y" document of particular contracts and contracts are contracts and contracts are contracts and contracts are contracts and contracts are considered and contracts are contracts and contracts are contracted and contracts are contracts are contracted and contracts a	ered novel or cannot be considered to ve step when the document is taken alone utar relevance; the claimed invention
"O" docum other	on or other special reason (as specified) nent referring to an oral disclosure, use, exhibition or means	document is com	ared to involve an inventive step when the bined with one or more other such docu- bination being obvious to a person skilled
later	nent published prior to the international filling date but than the priority date claimed	<del></del>	r of the same patent family
	actual completion of the international search	Date of mailing of	the international search report
	15 July 1999		
Name and	mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tal (-23.70) 240 0040 Tv 21 551 epo pl	Authorized officer	
1	Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Gritte	rn, A

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

cernational Application No.
PCT/EP 99/01506

	2 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC) 1-8.20				
Category '	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.			
A	EP 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC) 24 July 1996 (1996-07-24) page 4, line 13 - line 55; claims	1-8,20			
		·			

### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

ternational Application No PCT/EP 99/01506

Patent document cited in search repo	rt	Publication date		atent family nember(s)	Publication date
FR 2101710	Α	31-03-1972	CA	951213 A	16-07-1974
GB 1133870	Α		BE	682583 A	15-12-1966
			CA	783534 A	
			CH	470182 A	31-03-1969
			DE	1617208 A	25-02-1971
			DK	128657 B	10-06-1974
			FI	47960 B	31-01-1974
			FR	1489243 A	27-10-1967
			LÜ	51328 A	15-12-1966
			NL	6608258 A	16-12-1966
			SE	315675 B	06-10-1969
			US	3533955 A	13-10-1970
US 3718609	Α	27-02-1973	NONE		
GB 2173508	A	15-10-1986	US	4689168 A	25-08-1987
	-		AU	577458 B	22-09-1988
			CA	1246420 A	13-12-1988
			HK	192 A	10-01-1992
EP 0723005	Α	24-07-1996	NONE		· · · · · ·

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen PCT/EP 99/01506

A. KLASSIF IPK 6	izierung des anmeldungsgegenstandes C11D17/00 C11D3/18		
Nogh de-1	ernationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassif	filation and der IPK	
	RCHIERTE GEBIETE	INDICATE OF ITA	
	ter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole	)	
IPK 6	C110		
Recherchien	te aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, sowe	eit diese unter die recherchierten Gebiete f	allen
Während de	r internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Nar	ne der Datenbank und evil. Verwendete Si	эспредине)
C. ALS WE	SENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe	der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
χ	FR 2 101 710 A (COLGATE PALMOLIVE	co)	1,2,9,
1,	31. März 1972 (1972-03-31) Seite 2, Zeile 9 - Zeile 36; Ansp	priiche	12,13 20
A	1,11; Beispiele	or defice	
x	GB 1 133 870 A (UNILEVER)		1,2,7,9,
İ	20. November 1968 (1968-11-20)		11-13,17
	Ansprüche; Beispiele		
l <sub>x</sub>	US 3 718 609 A (WEIMER D)	·	1,2,7
1^	27. Februar 1973 (1973-02-27)		-,-,-
	Spalte 3, Zeile 13 - Zeile 32; Ar	nsprüche	
	GB 2 173 508 A (BRISTOL MYERS CO)		1,9-14,
A	15. Oktober 1986 (1986–10–15)		20
	Seite 1, Zeile 55 - Seite 2, Zei	le 36;	
	Ansprüche	·	
1		/	
		/ <del></del>	
	itere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu nehmen	X Siehe Anhang Patentfamilie	, <u>, , , , , , , , , , , , , , , , , , </u>
	re Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen : " entlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert,	T° Spätere Veröffentlichung, die nach dem oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht	worden ist und mit der
aber	nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist	Anmeidung nicht kollidiert, sondern nu Erfindung zugrundeliegenden Prinzips	r zum Verständnis des der oder der ihr zugrundeliegenden
Anmo	s Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen eldedatum veröffentlicht worden ist	Theorie angegeben ist "X" Veröffentlichung von besonderer Beder	stung; die beanspruchte Erfindung
l echo	entlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft er- inen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer	kann allein aufgrund dieser Veröffentli erlinderischer Tätigkeit beruhend betra	ichtet werden
ande	ren im Recherchenbericht genannten Veröffentlichtung belegt werden in der die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie	"Y" Veröffentlichung von besonderer Beder kann nicht als auf erfinderischer Tätig!	itung; die beanspruchte Erfindung eit beruhend betrachtet
ausg	eführt) lentlichung die sich auf eine mündliche Offenbarung.	werden, wenn die Veröffentlichung mit Veröffentlichungen dieser Kategorie in	einer oder mehreren anderen Verbindung gebracht wird und
eine P* Veröff	Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht entlichung, die vor dem internationalen. Anmeldedatum, aber nach	diese Verbindung für einen Fachmann ** Veröffentlichung, die Mitglied derselber	naheliegend ist
dem	beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist s Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Re	
	15. Juli 1999	28/07/1999	
			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
Name und	l Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2	Bevollmächtigter Bediensteter	
	NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,	Crittorn A	
1	Fax: (+31-70) 340-3016	Grittern, A	

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

ernationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01506

ategorie*	ng) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN  Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
ategone.		
١	EP 0 723 005 A (KIWI BRANDS INC) 24. Juli 1996 (1996-07-24) Seite 4, Zeile 13 - Zeile 55; Ansprüche	1-8,20
		·

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentlamilie gehören

.arnationales Aktenzeichen
PCT/EP 99/01506

	nerchenberich S Patentdokur		Datum der Veröffentlichung		glied(er) der atentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR 2	101710	Α	31-03-1972	CA	951213 A	16-07-1974
GB 1	133870			BE	682583 A	15-12-1966
				CA	783534 A	
				CH	470182 A	31-03-1969
				DE	1617208 A	25-02-1971
				DK	128657 B	- 10-06-1974
				FI	47960 B	31-01-1974
				FR	1489243 A	27-10-1967
				LU	51328 A	15-12-1966
				NL	6608258 A	16-12-1966
				SE	315675 B	06-10-1969
				US	3533955 A	13-10-1970
US 3	718609	Α	27-02-1973	KEIN	E	
GB 2	173508		15-10-1986	US US	4689168 A	25-08-1987
-5 -		••	: <del></del>	AU	577458_B	22-09-1988
				CA	1246420 A	13-12-1988
				HK	192 A	10-01-1992
EP 0	723005	Α	24-07-1996	KEIN	IE	